



(51) 国際特許分類6 B22F 9/28	A1	(11) 国際公開番号 WO99/64191  (43) 国際公開日 1999年12月16日(16.12.99)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03087</p> <p>(22) 国際出願日 1999年6月9日(09.06.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/164824 1998年6月12日(12.06.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東邦チタニウム株式会社 (TOHO TITANIUM CO., LTD.)(JP/JP) 〒253-8510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号 Kanagawa, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 浅井 剛(ASAI, Tsuyoshi)(JP/JP) 高取英男(TAKATORI, Hideo)(JP/JP) 籠橋 亘(KAGOHASHI, Wataru)(JP/JP) 〒253-8510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号 東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 末成幹生(SUENARI, Mikio) 〒104-0031 東京都中央区京橋二丁目6番14号 日立第6ビル4階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: METHOD FOR PRODUCING METAL POWDER</p> <p>(54)発明の名称 金属粉末の製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A method for producing a metal powder comprising contacting a metal chloride gas and a reducing gas at a temperature in a temperature range for reduction to form a metal powder and subsequently contacting the metal powder with an inert gas such as nitrogen to cool the powder, wherein the rate of cooling is 30 °C/sec or more at least for temperatures from the temperature range for reduction to 800 °C. A metal powder is rapidly cooled, which results in suppressing the agglomeration of particles of the metal powder and the growth thereof to secondary particles. The growth of particles of a metal powder formed in a reduction process to secondary particles through agglomeration after the reduction process is suppressed, and a superfine metal powder having a particle diameter of, for example, 1 μm or less can be produced stably.</p> <div data-bbox="1092 1656 1856 2656"></div>		

金属塩化物ガスと還元性ガスとを還元反応温度域において接触させることにより金属粉末を生成した後、この金属粉末に窒素ガス等の不活性ガスを接触させて冷却するにあたり、その冷却速度を、還元反応温度域から少なくとも800℃まで30℃/秒以上とする。金属粉末は急冷され、これにより、金属粉末の粒子の凝集ならびに二次粒子への成長が抑制される。還元工程で生成された金属粉末の粒子が、還元工程後に凝集して二次粒子に成長することを抑制し、粒径が例えば1 μm以下といった超微粉の金属粉末を安定して得る。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## 金属粉末の製造方法

## 技 術 分 野

本発明は積層セラミックコンデンサなどの電子部品等に用いられる導電ペーストフィラー、Ti材の接合材、さらには触媒等の各種用途に適したNi、CuあるいはAg等の金属粉末の製造方法に関する。

## 背 景 技 術

Ni、Cu、Ag等の導電性の金属粉末は、積層セラミックコンデンサの内部電極形成用として有用であり、とりわけNi粉末は、そのような用途として最近注目され、中でも乾式の製造方法によって製造したNi超微粉が有望視されている。コンデンサーの小型化、大容量化に伴い、内部電極の薄層化・低抵抗化等の要求から、粒径1  $\mu\text{m}$ 以下は勿論、粒径0.5  $\mu\text{m}$ 以下の超微粉が要望されている。

従来、上記のような超微粒金属粉末の製造方法が種々提案されており、例えば平均粒径が0.1～数 $\mu\text{m}$ の球状Ni超微粉の製造方法として、特公昭59-7765号公報では、固体塩化ニッケルを加熱蒸発して塩化ニッケル蒸気とし、これに水素ガスを高速で吹き付けて界面不安定領域で核成長させる方法が開示されている。また、特開平4-365806号公報では、固体塩化ニッケルを蒸発して得た塩化ニッケル蒸気分圧を0.05～0.3とし、1004℃～1453℃で気相還元する方法が開示されている。

上記提案に係る金属粉末の製造方法では、還元反応を1000℃前後あるいはそれ以上の高温で行っているため、生成された金属粉末の粒子が、還元工程あるいはその後の工程の温度域において凝集して二次粒子に成長しやすく、その結果、要求される超微粉の金属粉末が安定して得ることができないという課題が残されていた。

## 発 明 の 開 示

したがって本発明は、還元工程で生成された金属粉末の粒子が、還元工程後に凝集して二次粒子に成長することが抑制され、所望の粒径の金属粉末を安定して得ることができる金属粉末の製造方法を提供することを目的としている。

気相反応による金属粉末の製造過程では、金属塩化物ガスと還元性ガスとが接触した瞬間に金属原子が生成し、金属原子どうしが衝突・凝集することによって超微粒子が生成され、成長してゆく。そして、還元工程の雰囲気中の金属塩化物ガスの分圧や温度等の条件によって、生成される金属粉末の粒径が決まる。このように所望の粒径の金属粉末を生成させた後は、通常、該金属粉末を洗浄してから回収するため、還元工程から移送される金属粉末を冷却する工程が設けられている。

しかしながら、前述のように、還元反応が通常 1000℃前後あるいはそれ以上の温度域で行われるため、従来では、還元反応温度域から粒子成長が停止する温度域に冷却されるまでの間に生成された金属粉末の粒子どうしが再度凝集して二次粒子が生成し、所望の粒径の金属粉末を安定して得ることができなかった。そこで本発明者らは、冷却工程における冷却速度に着目し、その冷却速度と金属粉末の粒径の相関関係を調べたところ、冷却速度が速ければ速いほど金属粉末粒子の凝集が起らず、具体的には、還元反応温度域から少なくとも 800℃まで 30℃/秒以上の冷却速度で急速に冷却すれば、極めて微細な金属粉末を得ることができることを見出した。

したがって本発明はこのような知見に基づいてなされたものであり、金属粉末を製造するにあたり、金属塩化物ガスと還元性ガスとを還元反応温度域において接触させることにより金属粉末を生成させ、該金属粉末に不活性ガスを接触させることにより、該還元反応温度域から少なくとも 800℃まで、30℃/秒以上の冷却速度で冷却することを特徴としている。本発明の製造方法により、還元工程以降の工程で生成される金属粉末粒子どうしの凝集が抑制され、かつ還元工程においては生成された金属粉末の粒径が保持される。その結果、要求される超微粉の金属粉末を安定して得ることが可能となる。

### 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施例で用いた金属粉末の製造装置の縦断面図である。

第 2 図は本発明に基づく実施例 1 によって製造した N i 粉末の S E M 写真である。

第 3 図は本発明に対する比較例 1 によって製造した N i 粉末の S E M 写真である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好ましい実施の形態を詳しく説明する。

本発明の金属粉末の製造方法によって製造され得る金属粉末としては、N i、C uあるいはA g等の導電ペーストフィラー、T i材の接合材、さらには触媒等の各種用途に適した金属粉末が挙げられ、さらに、A l、T i、C r、M n、F e、C o、P d、C d、P t、B i等の金属粉末の製造も可能である。これらの中でも、本発明は特にN i粉末の製造に好適である。

また、金属粉末を生成させる際に用いる還元性ガスとしては、水素ガス、硫化水素ガス等を用いることができるが、生成した金属粉末への影響を考慮すると水素ガスが好適である。

本発明において、生成した金属粉末を急冷するために用いる不活性ガスとしては、生成した金属粉末に影響のないものであれば特に限定しないが、窒素ガス、アルゴンガス等を好適に用いることができる。これらの中では、窒素ガスが安価であるため、より好ましい。

次に、本発明における金属粉末の製造工程および条件について説明する。

本発明においては、まず、金属塩化物ガスを還元性ガスと接触、反応させるが、この方法については公知の方法を採用することができる。例えば、固体塩化ニッケル等の固形状の金属塩化物を加熱蒸発して金属塩化物ガスとし、これに還元性ガスを接触させる方法、あるいは、目的とする金属に塩素ガスを接触させて金属塩化物ガスを連続的に発生させ、この金属塩化物ガスを直接還元工程に送り、金属塩化物ガスを還元性ガスと接触させる方法を採用することができる。



これらの方法のうち、前者の固形状の金属塩化物を原料とする方法では、加熱蒸発（昇華）操作を必須とするため、蒸気を安定して発生させることが難しく、その結果、金属塩化物ガスの分圧が変動し、生成された金属粉末の粒径が安定しにくい。また、例えば固体塩化ニッケルは結晶水を有しているので、使用前に脱水処理が必要となるばかりでなく、脱水が不十分であると生成したNi粉末の酸素汚染の原因になる等の問題がある。そのため、後者の、金属に塩素ガスを接触させて金属塩化物ガスを連続的に発生させ、この金属塩化物ガスを直接還元工程に供給し、還元性ガスを還元反応域において接触させることにより金属粉末を生成する方法が好ましい。

この方法においては、塩素ガスの供給量に応じた量の金属塩化物ガスが発生するから、塩素ガスの供給量を制御することにより、還元工程への金属塩化物ガスの供給量を制御することができる。さらに、金属塩化物ガスは、塩素ガスと金属との反応で発生するから、固体金属塩化物の加熱蒸発により金属塩化物ガスを発生させる方法と異なり、キャリアガスの使用を少なくすることができるばかりでなく、製造条件によっては使用しないことも可能である。従って、キャリアガスの使用量低減とそれに伴う加熱エネルギーの抑制により、製造コストを低く抑えることができる。

また、塩化工程で発生した金属塩化物ガスに不活性ガスを混合することにより、還元工程における金属塩化物ガスの分圧を制御することができる。このように、塩素ガスの供給量もしくは還元工程に供給する金属塩化物ガスの分圧を制御することにより、生成金属粉末の粒径を制御することができる。したがって、金属粉末の粒径を安定させることができるとともに、粒径を任意に設定することが可能となる。

例えばこの方法によりNi粉末を製造する場合には、出発原料である金属Niの形態は問わないが、接触効率や圧力損失の上昇を防止する観点から、粒径約5mm～20mmの粒状、塊状、板状等が好ましく、また、その純度は、概して99.5%以上が好ましい。塩化反応の下限温度は、反応を十分進めるために800℃以上とし、上限温度はNiの融点である1483℃以下とするが、反応速度と塩化炉の耐久性を考慮すると、実用的には900℃～1100℃の範囲が好ま

しい。

また、Ni粉末を製造する場合における金属塩化物ガスと還元性ガスとを接触、反応させる還元反応温度域は、通常900～1200℃、好ましくは950～1100℃、さらに好ましくは980～1050℃である。

次いで、本発明の方法では、上記のように還元反応により生成した金属粉末を窒素ガス等の不活性ガスにより強制的に冷却する。冷却方法としては、上記の還元反応系とは別に設けた冷却装置等により行うこともできるが、本発明の目的である金属粉末粒子の凝集を抑制することを考慮すれば、還元反応で金属粉末が生成した直後に行うことが望ましい。生成した金属粉末に直接窒素ガス等の不活性ガスを接触させることにより、上述したような還元反応温度域から少なくとも800℃以下、好ましくは600℃、より好ましくは400℃まで、冷却速度30℃/秒以上、好ましくは40℃/秒以上、より好ましくは50～200℃/秒で強制的に冷却する。その後、この冷却速度で、上記の温度より低い温度（例えば室温から150℃程度まで）までさらに冷却することも好ましい態様である。

具体的には、還元反応領域で生成した金属粉末を、可及的すみやかに冷却系に導入し、その中に窒素ガス等の不活性ガスを供給し、金属粉末と接触させて冷却する。その際の不活性ガスの供給量は上述した冷却速度になるように供給すれば特に制限はないが、通常、生成される金属粉末の1g当たり、5Nl/分以上、好ましくは10～50Nl/分である。なお、供給する不活性ガスの温度は通常0～100℃、より好ましくは0～80℃としておく効果的である。

以上のようにして生成した金属粉末を冷却した後、金属粉末と塩酸ガスおよび不活性ガスの混合ガスから金属粉末を分離回収することにより、金属粉末を得る。分離回収には、例えばバグフィルター、水中捕集分離手段、油中捕集分離手段および磁気分離手段の1種または2種以上の組み合わせが好適であるが、これに限定されるものではない。また、分離回収を行う前あるいは後に、必要に応じて生成した金属粉末を水あるいは炭素数1～4の1価アルコール等の溶媒で洗浄を行うこともできる。

以上のように、還元反応直後に、生成した金属粉末を冷却することによって、金属粉末粒子の凝集による二次粒子の発生および成長を未然に抑制することがで

き、金属粉末の粒径の制御を確実に行うことができる。その結果、粗粉がなく、かつ粒度分布の狭い、例えば  $1\ \mu\text{m}$  以下の所望の超微粉金属粉末を安定して製造することができる。

以下、本発明の具体例としてNiを製造する実施例を図面を参照しながら説明することにより、本発明の効果をより明らかにする。

#### [実施例1]

まず、塩化工程として、第1図に示す金属粉末の製造装置の塩化炉1内に、出発原料である平均粒径  $5\text{mm}$  のNi粉末M  $15\text{kg}$  を、塩化炉1の上端に設けられた原料充填管11から充填するとともに、加熱手段10により炉内雰囲気温度を  $1100^\circ\text{C}$  とする。次いで、塩素ガス供給管14から塩素ガスを  $1.9\text{Nl/min}$  の流量で塩化炉1内に供給し、金属Niを塩化して  $\text{NiCl}_2$  ガスを発生させた。この  $\text{NiCl}_2$  ガスに、塩化炉1の下側部に設けられた不活性ガス供給管15から塩素ガス供給量の  $10\%$  (モル比) の窒素ガスを塩化炉1内に供給して混合した。なお、塩化炉1の底部に網16を設け、この網16の上に原料のNi粉末Mが堆積するようにするとよい。

次いで、還元工程として、 $\text{NiCl}_2$  窒素混合ガスを、加熱手段20により  $1000^\circ\text{C}$  の炉内雰囲気温度とされた還元炉2内に、ノズル17から流速  $2.3\text{m/sec}$  ( $1000^\circ\text{C}$  換算) で導入した。同時に還元炉2の頂部に設けられた還元性ガス供給管21から水素ガスを流速  $7\text{Nl/min}$  で還元炉2内に供給し、 $\text{NiCl}_2$  ガスを還元した。 $\text{NiCl}_2$  ガスと水素ガスによる還元反応が進行する際、ノズル17先端部からは、LPG等の気体燃料の燃焼炎に似たような下方に延びる輝炎Fが形成される。

上記還元工程後、冷却工程として、還元反応により生成されたNi粉末Pに、還元炉2の下側部に設けられた冷却ガス供給管22から  $24.5\text{Nl/min}$  で供給した窒素ガスを接触させ、これによりNi粉末Pを  $1000^\circ\text{C}$  から  $400^\circ\text{C}$  まで冷却した。このときの冷却速度は  $105^\circ\text{C/sec}$  であった。

次いで、回収工程として、窒素ガス、塩酸蒸気およびNi粉末Pからなる混合ガスを回収管23からオイルスクラバーに導き、Ni粉末Pを分離回収した。次いで、回収したNi粉末Pをキシレンで洗浄後、乾燥して製品Ni粉末を得た。



このNi粉末は、平均粒径が $0.16\mu\text{m}$ （BET法で測定）であった。本実施例で得られたNi粉末のSEM写真を第2図に示したが、凝集のない均一な球状の粒子であった。

〔比較例1〕

冷却ガス供給管22からの窒素ガス供給量を $4.5\text{Nl}/\text{分}$ とし、 $1000^{\circ}\text{C}$ から $400^{\circ}\text{C}$ まで $26^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の速度で冷却した以外は実施例1と同様に実験を行った。その結果得られたNi粉末の平均粒径は $0.29\mu\text{m}$ （BET法で測定）であった。本比較例で得られたNi粉末のSEM写真を第3図に示したが、一次粒子の凝集による二次粒子が見られた。

以上のように本発明の金属粉末の製造方法によれば、還元反応により生成した金属粉末に、不活性ガスを接触させることにより、還元反応温度域から少なくとも $800^{\circ}\text{C}$ まで、 $30^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上の冷却速度で冷却するので、還元工程以降の工程における金属粉末粒子の凝集が抑制され、かつ還元工程において生成した金属粉末の粒径が保持されるので、要求される超微粉の金属粉末を安定して製造することができる。

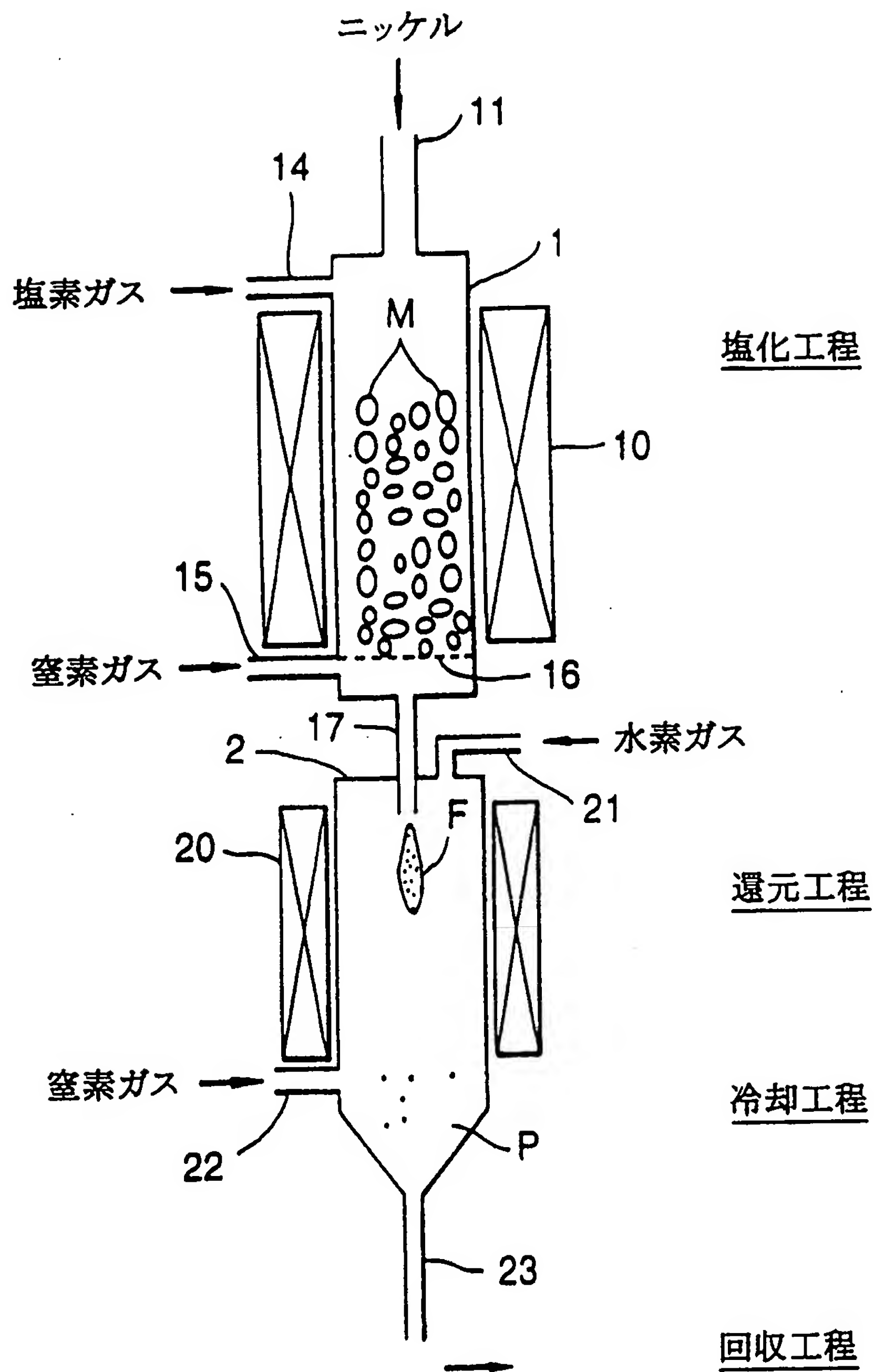
## 請 求 の 範 囲

1. 金属塩化物ガスと還元性ガスとを還元反応温度域において接触させることにより金属粉末を生成させ、該金属粉末に不活性ガスを接触させることにより、該還元反応温度域から少なくとも800℃まで、30℃/秒以上の冷却速度で冷却することを特徴とする金属粉末の製造方法。
2. 前記金属粉末がニッケルであることを特徴とする請求項1に記載の金属粉末の製造方法。
3. 前記不活性ガスが窒素ガスあるいはアルゴンガスであることを特徴とする請求項1または2に記載の金属粉末の製造方法。
4. 前記還元反応温度域が900～1200℃であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の金属粉末の製造方法。
5. 前記還元温度から400℃まで、30℃/秒以上の冷却速度で冷却することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の金属粉末の製造方法。
6. 前記冷却速度を50～200℃/秒としたことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の金属粉末の製造方法。
7. 前記冷却速度で室温から150℃の温度範囲までさらに冷却することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の金属粉末の製造方法。
8. 生成する金属粉末の1gあたりに不活性ガスを10～50Nl/分の流量で供給することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の金属粉末の製造方法。
9. 前記不活性ガスの温度を0～80℃に設定することを特徴とする請求項1～

8のいずれかに記載の金属粉末の製造方法。

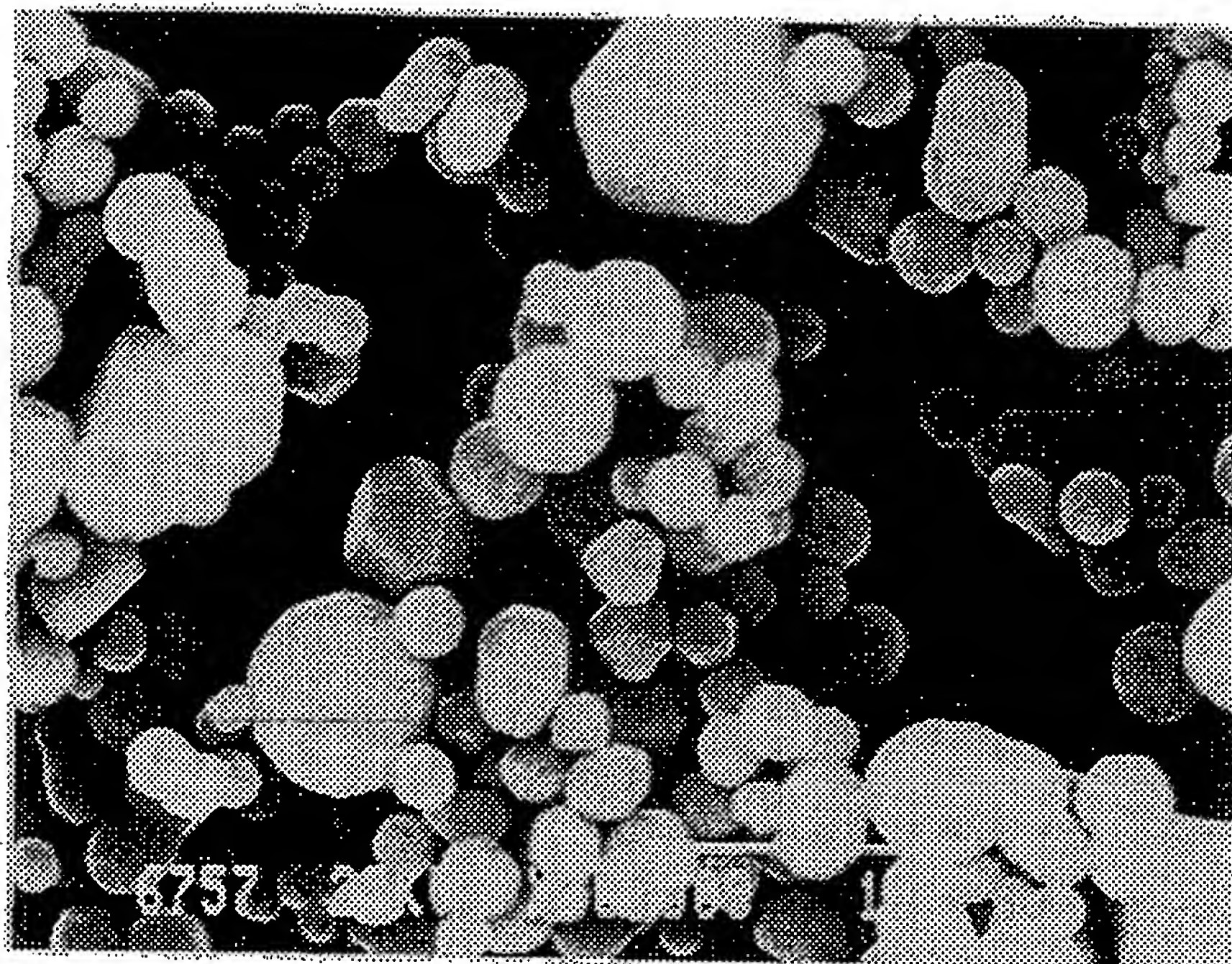
10. 金属に塩素ガスを接触させて金属塩化物ガスを発生させ、この金属塩化物ガスを直接還元工程に供給し還元性ガスを還元反応温度域において接触させることにより金属粉末を生成することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の金属粉末の製造方法。

## 第1図

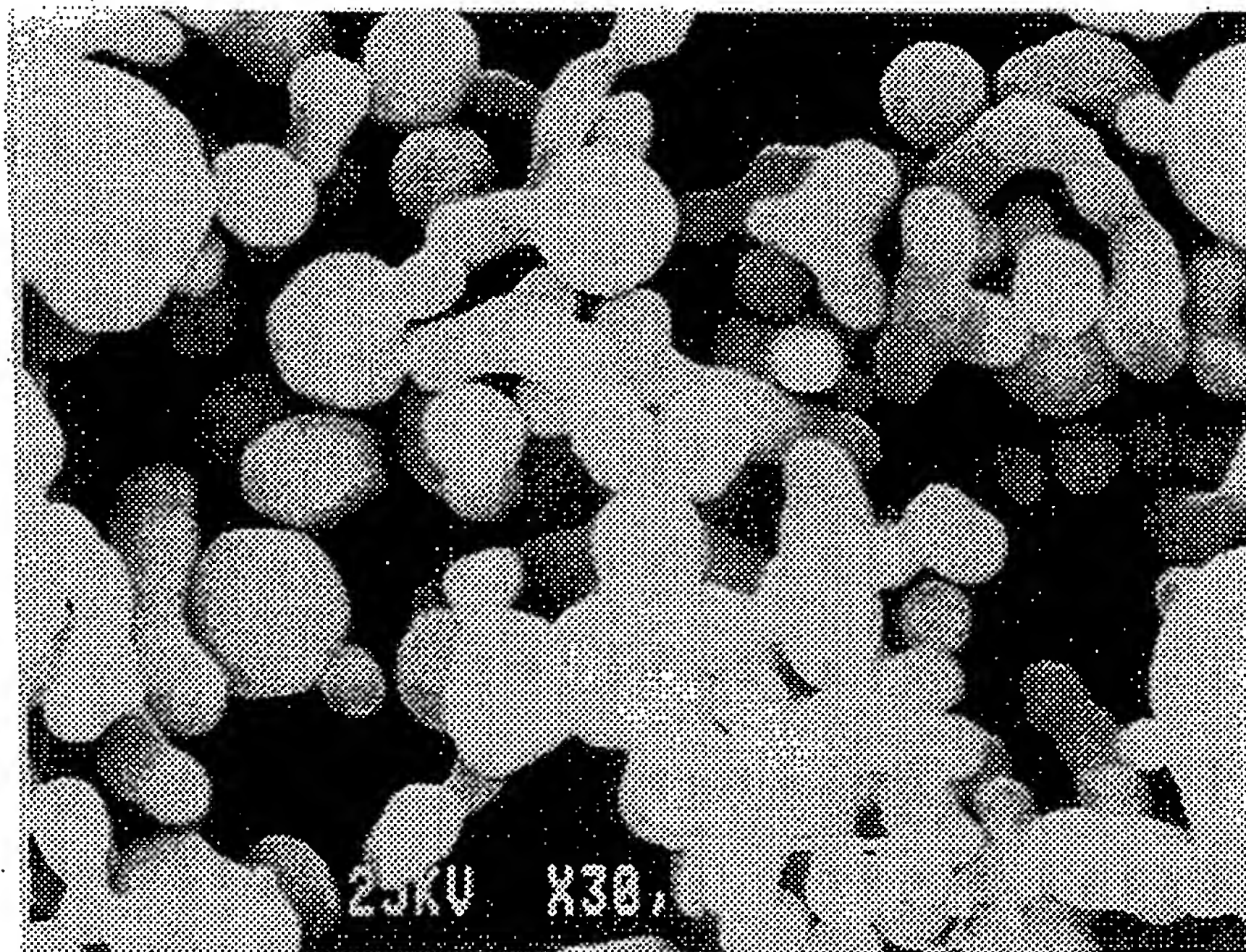




## 第2図



# 第3図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP99/03087

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> B22F9/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> B22F9/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 98/24577, A1 (Toho Titanium Co., Ltd.), 11 June, 1998 (11. 06. 98), Claims ; page 7, lines 8 to 23 & JP, 10-219313, A & EP, 887133, A1	1-10
A	JP, 6-122906, A (NKK Corp.), 6 May, 1994 (06. 05. 94) (Family: none)	1-10
A	JP, 5-247506, A (NKK Corp.), 24 September, 1993 (24. 09. 93) (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 August, 1999 (20. 08. 99)Date of mailing of the international search report  
31 August, 1999 (31. 08. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>8</sup> B22F 9/28		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>8</sup> B22F 9/28		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報	1926 - 1996 年	
日本国公開実用新案公報	1971 - 1999 年	
日本国登録実用新案公報	1994 - 1999 年	
日本国実用新案登録公報	1996 - 1999 年	
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 98/24577, A1 (東邦チタニウム株式会社), 11.06月. 1998 (11.06.98), 請求の範囲, 明細書第7頁第8-23行, & JP, 10-219313, A&EP, 887133, A1	1-10
A	JP, 6-122906, A (日本鋼管株式会社), 6.5月. 1994 (06.05.94) (ファミリーなし)	1-10
A	JP, 5-247506, A (日本鋼管株式会社), 24.9月. 1993 (24.09.93) (ファミリーなし)	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー		
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献		
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの		
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの		
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの		
「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	20.08.99	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 刑 部 俊
		4K 8719
		電話番号 03-3581-1101 内線 3435